

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΑ.— **Zur elektrischen Leitfähigkeit natürlicher Diopside im Temperaturbereich 300 - 1000° K**, von Georg Kostakis*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μουσοῦλου.

A B S T R A C T

The behaviour of the electrical conductivity of natural diopside crystals is investigated in the temperature range 300 - 1000° K; also the activation energy of the charge carriers of the intrinsic conductivity, vertical to the plains (100) and (010) of the crystals, is computed.

E I N F Ü H R U N G

Die natürlichen Minerale waren bei ihrer Entstehung und danach verschiedenen physikochemischen Bedingungen ausgesetzt. Dadurch können in ihrem Inneren Verunreinigungen, Einschlüsse fremder Stoffe, Ausscheidungen sowie Baufehler verschiedener Arten vorhanden sein. Diese Faktoren können die elektrische Leitfähigkeit eines Minerals in hohem Masse beeinflussen. Es zeigt sich jedoch, dass bei geeigneter Messtechnik, quantitativ reproduzierbare Werte der elektrischen Leitfähigkeit eines Minerals, sowie oft der Anteil der elektrischen Leitfähigkeit, der durch die Wirkung mancher der erwähnten Faktoren bedingt ist, ermittelt werden können. Die silikatischen gesteinsbildenden Minerale sind bei Zimmertemperatur in der Regel Isolatoren, bei hohen Temperaturen kann sich aber ihre Leitfähigkeit wie jene der Halbleiter verhalten. Für die Ermittlung ihrer Leitfähigkeit kann zur Vereinfachung die Beziehung, die für isotrope Leiter gültig ist (Gl. 1), angewandt werden. Die Gleichung lautet

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{F} \quad (\text{Gl. 1}),$$

wobei \vec{j} die elektrische Stromdichte, \vec{F} die Feldstärke und σ die elektrische Leitfähigkeit ist. In einer Probe mit dem Querschnitt Q und

* ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΩΣΤΑΚΗ, Περὶ ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος φυσικῶν διοψιδίων εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασίας 300 - 1000° K.

der Dicke d ergibt sich aus der Gl. 1 — in dem man berücksichtigt, dass $\vec{F} = \frac{U}{d}$ (Gl. 2) — die Beziehung $\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{Q}$ (Gl. 3), wobei U die Spannung und I die Stromstärke ist. Aus dieser Gleichung kann, durch Messung von U und I die elektrische Leitfähigkeit ermittelt werden.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur, wird durch die Gleichung von Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{Gl. 4}),$$

wobei σ_0 eine Konstante (in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$), E die Aktivierungsenergie (in eV) der Ladungsträger, k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperature ist, zum Ausdruck gebracht.

Durch Logarithmieren und Umformen dieser Gleichung (Gl. 4) ergibt sich

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - 0,43 \frac{\Delta E}{kT} \quad (\text{Gl. 5}).$$

Trägt man $\log \sigma$ gegen $\frac{10^3}{T}$ auf ein Kartesisches Koordinatensystem ein, so resultiert aus der Gleichung (5) eine Gerade. Auf dieser Gerade liegen die Leitfähigkeitswerte eines Temperaturbereiches, innerhalb dessen die elektrische Leitung vorwiegend durch eine Ladungsträger-Art hervorgerufen wird. Aus der Neigung der Gerade zur x -Achse des Koordinatensystems, kann die Aktivierungsenergie der Ladungsträger im Bereich der Gerade berechnet werden.

EXPERIMENTELLES

Es wurden natürliche monokristalline minerale kristallographisch orientiert und zu Platten von 1 - 3 cm^2 Fläche und 1 - 2 mm Dicke, parallel zu (100) und zu (010) geschnitten. Die Kristallschnitte wurden an den Kontaktseiten gleichmässig poliert und mit Leitsilber gestrichen, sodass gute einheitliche Kontaktflächen entstehen konnten. Für die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine Präparathalterung (Abb. 1, II + III) verwendet, die sich, abgeschirmt gegen Induktionsströme, im Inneren eines elektrischen Ofens befand. Die Präparathalterung bestand aus einem Material von sehr hohem elektrischen Widerstand und trug eine Kontaktplatte, auf der die Kristallschnitte durch zwei

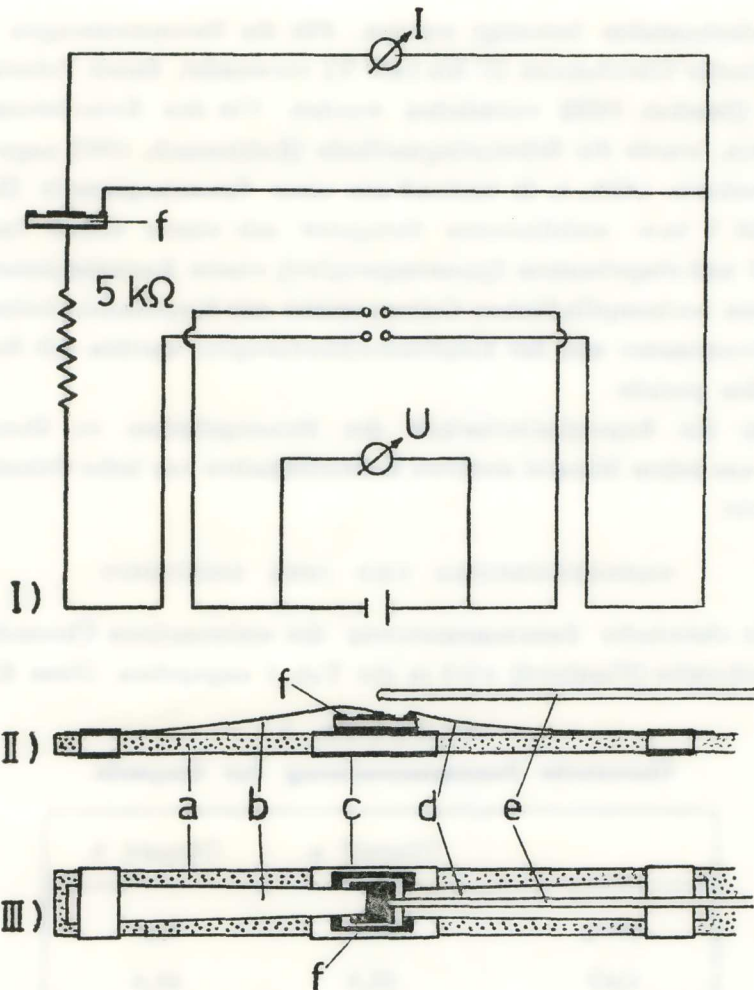


Abb. 1 : Messanordnung für die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit. I) Schaltschema. II+III) Präparat-halterung, Seitenansicht + Aufsicht.

a = Isolierstab, b = Federkontakt, c = Metallkontakt, d = Federkontakt vom Schutzring, e = Thermoelement, f = Probe.

Είκ. 1 : Πειραματική διάταξη για τόν προσδιορισμό τής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. 1) Ήλεκτρικό κύκλωμα. II+III) Βάση τοποθέτησεως τών δειγμάτων, πλευρική όψη + κάτοψη.

a = Βάση από ήλ.μονωτικό ύλικό, b = έλασμα έπαφής, c = μεταλλική έπαφή, d = έλασμα έπαφής προστατευτικού δακτυλίου, e = θερμοστοιχείο, f = δοκίμιο.

Metallfederkontakte befestigt wurden. Für die Strommessungen wurde kommutierter Gleichstrom (U bis 1400 V) verwendet, damit Polarisationsseffekte (Smekal, 1935) vermieden werden. Um den Kriechstrom auszuschalten, wurde die Schutzringmethode (Kohlrausch, 1960) angewandt. Der Messkreis (Abb, 1, I) bestand aus einer Spannungsquelle (Batterie von ca 50 V bzw. stabilisiertes Netzgerät mit einem hohen Innenwiderstand und eingebautem Spannungsregler), einem Spannungsmessgerät und einem hochempfindlichen Galvanometer mit Empfindlichkeitsregler. Das Galvanometer und der Empfindlichkeitsregler wurden mit Normwiderständen geeicht.

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu überprüfen wurden aus jedem Mineral mehrere Kristallschnitte von jeder Orientierung untersucht.

MESSERGEBNISSE UND IHRE DISKUSION

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Chromdiopside aus Outokumbu (Finnland) wird in der Tab. I angegeben. Diese Kristalle

TABELLE I

Chemische Zusammensetzung der Diopside.

	Diopsid a	Diopsid b
SiO ₂	52,1	52,5
CaO	25,8	26,0
MgO	18,2	17,1
FeO	2,2	2,4
Al ₂ O ₃	0,7	0,4
MnO	0,6	+
Cr ₂ O ₃	0,5	0,4
Na ₂ O	0,5	0,3
TiO ₂	0,1	+
Summe	100,7	99,1

zeigten keine makroskopischen Inhomogenitäten. Mikroskopische Untersuchung zeigte dagegen, dass sie Erzausscheidungen enthielten. Die Ausscheidungen waren aber von einander isoliert und viel kleiner als die Dicke der untersuchten Kristallschnitte, sodass ein Kurzschluss durch diese hindurch, ausgeschlossen war.

Die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes wurde durch Messungen von I bei verschiedenen U bestätigt. Im niedrigen Temperaturbereich nahm, infolge von Kondensatorwirkung (Wenden, 1957), bedingt durch den hohen Widerstand der Proben, der Strom bei der Strommessung mit der Zeit bis zu einem Endwert in etwa logarithmisch ab, sodass es bis zum Erreichen einer konstanten Stromstärke manchmal mehrere Minuten abgewartet werden musste. Bei jeder Temperatur wurde als I -Wert, der Mittelwert aus zwei Messungen (vor und nach Umpolen des Stromes) genommen. Beide Diopside zeigten qualitativ gleiches Verhalten der el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 2, 3). Von der Zimmertemperatur aufwärts, nahm die el. Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunächst ein wenig zu, bei ca 480° K erreichte die Kurve einen Wendepunkt und fiel steil ab, bis sie bei ca 580 K einen zweiten Wendepunkt erreichte, bei dem sie in eine steil steigende Gerade überging.

Dieser Verlauf der Kurven zeigt, dass bei beiden Diopsiden, die elektrische Leitfähigkeit als mineralspezifische Eigenschaft, trotz der theoretisch möglichen Störfaktoren, experimentell, ab ca 580° K reproduzierbar, quantitativ erfassbar ist. Die Reproduzierbarkeit bezieht sich nicht nur auf des Mineralindividuum sondern auch auf die Kristallrichtung. Der Verlauf, der bei beiden Diopsiden aufgetretenen zwei deutlich verschiedenen Bereiche des Leitfähigkeitsverhaltens, legten den Schluss nahe, dass bei niedrigen Temperaturen (300 - ca 580° K) für den Transport der elektrischen Ladung vorwiegend ein Störleitungmechanismus verantwortlich ist. Diese durch Störleitung bedingte Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur solange zu, bis alle Ladungsträger dieser Art von Leitung im Kristall aktiviert sind. Weiteres Steigen der Temperatur bewirkt eine zunehmende Wechselwirkung dieser Ladungsträger mit dem Kristallfeld, was eine Abnahme der Leitfähigkeit des Kristalls als Folge hat. Darauf weist der absteigende Ast der Kurven (Abb. 2, 3) hin. Die Abnahme der Beweglichkeit der Transportträger der Störleitung

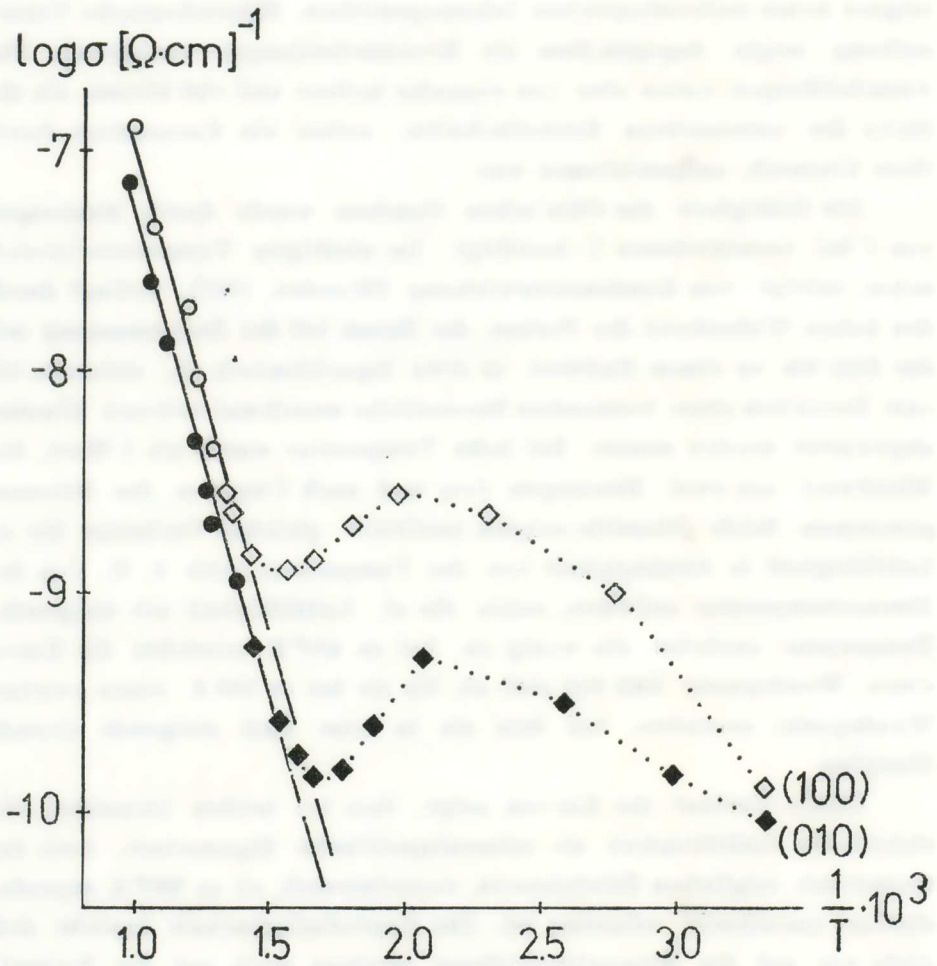


Abb. 2 : Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit beim Diopsid a.

- ◇ ◆ = Messungen mit Hochspannung
- ● = " " " Niederspannung
- ◆ = " an Schnitten // (010)
- ◇ = " " " // (100)

Είκ. 2 : Έξαρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία στον διοψίδιο α.

- ◇ ◆ = Μετρήσεις με ύψηλή τάση
- ● = " " χαμηλή "
- ◆ = " σε τομές // (010)
- ◇ = " " " // (100)

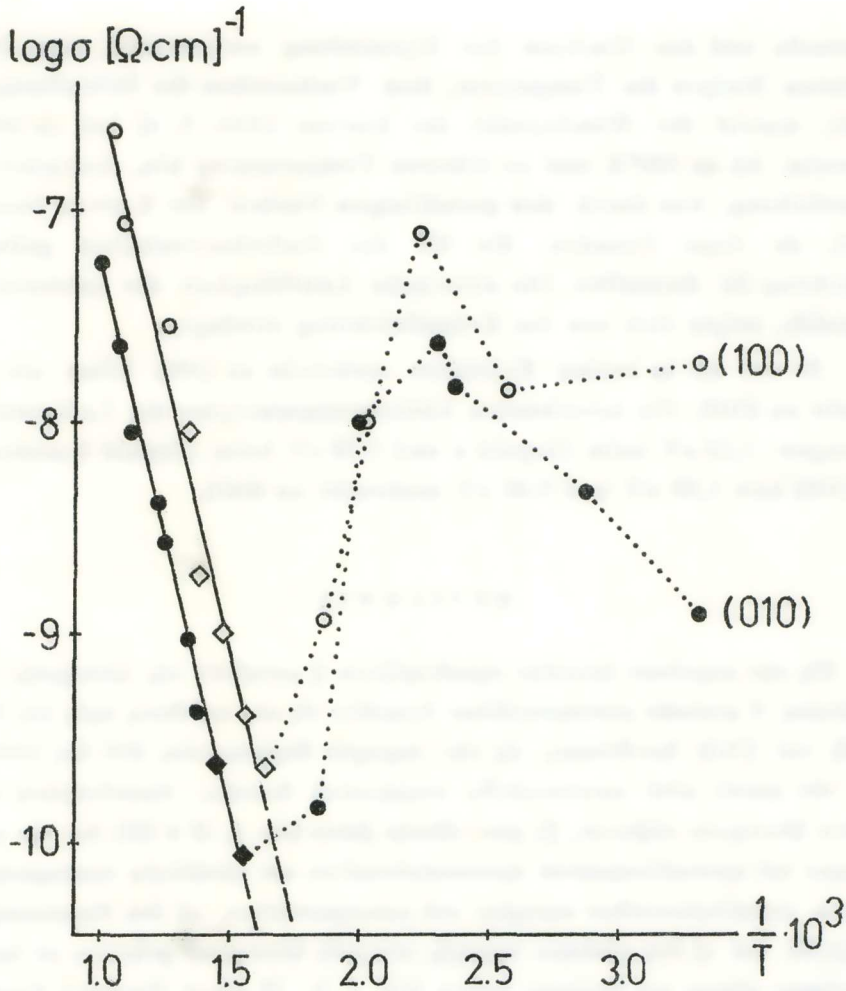


Abb. 3 : Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit beim Diopsid b.

- ◇ ◆ = Messungen mit Hochspannung
- ● = " " " " Niederspannung
- ◆ = " " an Schnitten // (010)
- ◇ = " " " " // (100)

Εἰκ. 3 : Ἐξάρτηση τῆς ηλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασία στὸν διοψίδιο b.

- ◇ ◆ = Μετρήσεις με ὑψηλὴ τάση
- ● = " " χαμηλὴ τάση
- ◆ = " " σὲ τομές // (010)
- ◇ = " " " " // (100)

einerseits und das Wachsen der Eigenleitung andererseits, setzt, beim weiteren Steigen der Temperatur, dem Vorherrschen der Störleitung ein Ende, worauf der Wendepunkt der Kurven (Abb. 3, 4) bei ca 580° K hinweist. Ab ca 580° K und zu höheren Temperaturen hin, dominiert die Eigenleitung, was durch den geradlinigen Verlauf der Kurven bezeugt wird, da diese Geraden, die für das Halbleiterverhalten geltende Gleichung (5) darstellen. Die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Diopside, zeigte sich von der Kristallrichtung abhängig.

So war sie in beiden Kristallen senkrecht zu (100) höher als senkrecht zu (010). Die berechneten Aktivierungsenergien der Ladusträger betragen: 1,02 eV beim Diopsid a und 0,88 eV beim Diopsid b senkrecht zu (100) bzw 1,05 eV und 0,90 eV senkrecht zu (010).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν προσδιορίζεται ἡ μεταβολὴ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος 2 φυσικῶν μονοκρυστάλλων διοψιδίου εἰς τὰς καθέτους πρὸς τὰς ἕδρας (100) καὶ (010) διευθύνσεις, εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασίας 300 ἕως 1000° K. Διὰ τὸν σκοπὸ αὐτὸ κατεσκευάσθη πειραματικὴ διάταξις ἀποτελουμένη ἀπὸ: α) ἓνα ἡλεκτρικὸν κλίβανον, β) μίαν εἰδικὴν βάσιν (εἰκ. 1, II + III) διὰ τὴν τοποθέτησιν τοῦ κρυσταλλογραφικὰ προσανατολισμένου καὶ κατάλληλα προπαρασκευασμένου παραλληλεπιπέδου τεμαχίου τοῦ μονοκρυστάλλου, μὲ ἓνα θερμοστοιχεῖον NiCr/Ni καὶ γ) ἓνα κύκλωμα παροχῆς συνεχοῦς ἡλεκτρικοῦ ρεύματος μὲ ὄργανα μετρήσεως τάσεως καὶ ἐντάσεως τούτου (εἰκ. 1, I). Ἡ εἰδικὴ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης ὑπελογίσθη βάσει τῆς ἐξισώσεως $\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{Q}$, ὅπου I = ἡ ἔντασις τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος, U = ἡ τάσις, d = τὸ πάχος καὶ Q = ἡ διατομὴ τοῦ δείγματος.

Ἀπὸ τὰς μετρηθείσας τιμὰς τῆς εἰδικῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος διὰ τοὺς δύο διοψιδίους, προέκυψαν ὅμοιαι καμπύλαι (εἰκ. 2, 3) αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν ἀνὰ ἓνα μέγιστον καὶ ἓνα ἐλάχιστον. Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι μέχρι τοὺς 580° K περίπου ὑπερτερεῖ ἡ ἀγωγιμότης ἢ ὀφειλομένη εἰς τὰς ξένas προσμίξεις καὶ τὰς ἐν γένει ἀτελείas δομῆς τοῦ κρυστάλλου (Störleitung), ἐνῶ εἰς τὰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας κυριαρχεῖ ἡ ἰδιοαγωγιμότης

(Eigenleitung), η όποια εκφράζεται από εὐθείαν ἀποτελοῦσα γραφικὴν παράστασιν τῆς ἐξισώσεως:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - 0,43 \frac{\Delta E}{kT},$$

ὅπου $\log \sigma_0 =$ σταθερά, $\Delta E =$ ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῶν φορέων τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου, $k =$ ἡ σταθερὰ τοῦ Boltzmann καὶ $T =$ ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία. Πρόκειται περὶ τῆς ἐξισώσεως ποὺ δίδει τὴν ἀγωγιμότητα συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας εἰς σώματα παρουσιάζοντα ἡμιαγωγικὰς ιδιότητες. Ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὰς καμπύλας ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης ἐντὸς ἐνὸς κρυστάλλου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διεύθυνση.

Ἀπὸ τὰς καμπύλας προέκυψε ὡς ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῶν φορέων τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου διὰ τὴν περιοχὴν τῆς ἰδιοαγωγιμότητος τῶν δύο διοψιδίων, 1,02 eV καὶ 0,88 eV διὰ τὴν κάθετον πρὸς τὴν ἕδραν (100) κρυσταλλογραφικὴν διεύθυνσιν καὶ 1,05 eV καὶ 0,90 eV διὰ τὴν κάθετον πρὸς τὴν (010).

L I T E R A T U R

- F. Kohlrausch, Praktische Physik Bd. II. Stuttgart, Teubner Verl. 1962.
 A. Smekal, Bildung von Gegenspannungen in festen Ionenleitern. Phys. Zeitschr. 36, 742. 1935.
 H. Wenden, Ionic Diffusion and the Properties of Quartz. I. The Direct Current Resistivity. Amer. Mineral., 42, 859. 1957.